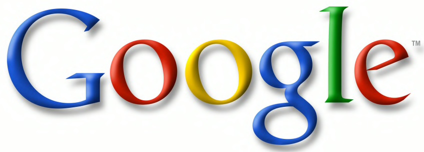



UC-NRLF
B 2 868 474



2.

Über den inneren Widerstand galvanischer Zellen.

(Aus dem Institut für physik. Chemie und Elektrochemie zu Göttingen.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Georg-Augusts-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

Ernst Haagn

aus Salzburg.



Leipzig

Wilhelm Engelmann

1897.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1897.

Referent: Herr Prof. Dr. W. Nernst.

Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikal. Chemie". XXIII. Bd. 1. Heft, 1897.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Nernst in der Zeit von Weihnachten 1895 bis Januar 1897 im Institute für physikalische und Elektrochemie zu Göttingen ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Inhalt.

I. Einleitung und Übersicht über die bisherigen Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes.

Vorliegende Arbeit soll unter kritischer Sonderung des vorhandenen Materials die Möglichkeit der Durchführung einer einwandsfreien Bestimmung des Widerstandes für viele bis jetzt noch nicht untersuchte Fälle darlegen.

An allgemeinen Methoden, die die Untersuchung beliebiger Zellen gestatten, findet sich in der Litteratur nur eine einzige von F. Streintz[1]), deren Beschreibung in Kapitel IV erfolgt, wo wir uns ohnehin näher mit ihr zu beschäftigen haben. Zahlreicher hingegen sind die Methoden zur Bestimmung des Widerstandes galvanischer Elemente, die hier an dieser Stelle angeführt werden mögen, um einen kurzen Überblick über den bisherigen Stand der zu besprechenden Frage zu geben.

Mehrere der Methoden zur Bestimmung des Widerstandes galvanischer Elemente berechnen die zu bestimmende Grösse in einem Leiterkreis nach dem Ohmschen Gesetz. Durch Kombination zweier Messungen wird die elektromotorische Kraft eliminiert.

Auf diesem Prinzipe beruht die Methode von Ohm[2]), welche die Stromstärken bei Einschaltung zweier verschiedener äusserer Widerstände misst. Auf ähnlichem Prinzipe beruht die Siemenssche[3]) Methode. Als dritte wäre das Kompensationsverfahren von v. Walten-

[1]) Wied. Ann. **49**, 571 (1893); Wiener Sitz.-Ber. **104**, 834 (1895).

[2]) Vergl. Kohlrausch, Leitfaden 305. [3]) Kohlrausch, Leitfaden 306.

hofen und Bretz[1]) zu erwähnen, welches das Poggendorffsche Kompensationsverfahren zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft auf zwei verschiedene Längen des Kompensationsdrahtes anwendet, und zwar so, dass das zu messende Element das stärkere ist. Der Widerstand berechnet sich dann aus der Formel

$$W = (a'b - ab')(a - a')$$ [2]).

Als Nachteil der beiden ersten erwähnten Methoden wäre ihre Ungenauigkeit für einigermassen kleinere innere Widerstände hervorzuheben. Allgemein kann man sagen, dass bei Benutzung grösserer Stromstärken elektrolytische Widerstände nie nach dem Ohmschen Gesetze berechnet werden dürfen. Denn hierzu wäre unbedingt notwendig, dass die elektromotorische Kraft für beliebige Stromstärken konstant bliebe. Dieses ist nun keineswegs der Fall, und die schon angegebenen Methoden führen nach F. Uppenborn[3]) oftmals zu ganz unmöglichen Resultaten.

Die Methode von Nance[4]) mag hier gesondert beschrieben werden, da sie, ohne ihrer Genauigkeit erheblichen Abbruch zu thun, so aufgebaut werden kann, dass oben angegebener Fehler wenigstens für viele Fälle auf ein Minimum reduziert werden kann. Sie beruht darauf, dass in der Wheastoneschen Brückenanordnung sich in einem Nebenzweig das Element befindet, im anderen ein Rheostat. Ist die Brücke so abgeglichen, dass kein Strom durch den Brückendraht geht, so wird sich der Ausschlag von einem Galvanometer, das sich im Hauptzweig befindet, nicht verändern, wenn der Brückenzweig durch einen Stromschlüssel geöffnet oder geschlossen wird. Nehmen wir die Widerstände des Brückendrahtes, sowie des Galvanometers möglichst gross, so wird der Strom, der durch die Zelle fliesst, sehr schwach sein können, infolgedessen auch die Anderung der elektromotorischen Kraft gering sein wird.

Viel verlässlichere Werte geben jene Methoden, welche die in neuerer Zeit für solche Messungen vielfach verwendeten Wechselströme benutzen und demgemäss häufig die völlige Eliminierung der galvanischen Polarisation gestatten.

Nach Less[5]) dient die bekannte Kohlrauschsche Methode zur Ermittlung des inneren Widerstandes galvanischer Elemente. Als Bedingung für die Richtigkeit der Messung hat Less bereits ein scharfes Tonminimum richtig erkannt.

---

[1]) Kohlrausch, Leitfaden 306. [2]) Vergl. Kohlrausch, Leitfaden 306.

[3]) Elektrotechn. Zeitschr. (1891), 157.

[4]) Kohlrausch, Leitfaden, Seite 307.

[5]) Wied. Ann. 15, 80. (1882).

Von den Methoden, welche bei gleichzeitiger Elektrolyse arbeiten, wären besonders die von Boccali[1]) und die von F. Uppenborn[2]) zu nennen. Die erste findet wesentlich für Akkumulatoren Verwendung. Sie ist der Methode von Mathiesen und Hockin[3]) nachgebildet, benutzt aber nicht eigentlichen Wechselstrom, sondern bei der Ladung die Stromschwankung der Dynamo, bei Entladung wird ein Interupter verwendet. Als Messinstrument dient ein Hörtelephon. Schon allein die Angabe des Verfassers, dass sich die Klangfarbe im Minimum ändert, lässt es zweifelhaft erscheinen, dass die Methode richtige Resultate ergiebt. Denn das Auftreten dieser Änderung beweist immer das Vorhandensein einer Beeinflussung durch die Polarisationskapazität.

Auf entschieden richtigerem Prinzipe ist die Methode von F. Uppenborn aufgebaut. Es können nur immer mindestens vier Elemente untersucht werden, und zwar müssen diese alle annähernd gleiche elektromotorische Kraft haben. Die Elemente werden zu je zweien hintereinander und diese beiden Gruppen dann parallel geschaltet. Werden zwei Punkte je zwischen den hintereinandergeschalteten Elementen, also von gleichem Potential, als Zweig in die Wheastonesche Brücke eingeschaltet, so kann durch die Brücke kein Strom fliessen, während dem System durch einen Nebenzweig beliebig Strom entnommen werden kann. Die Messung wird wie bei Kohlrausch mit Telephon und Wechselstrom ausgeführt. Sicherlich ist diese Methode in jeder Beziehung verlässlich und führt, wenn man die Bedingungen der Wechselstrommessung beachtet, zweifellos zu richtigen Resultaten, doch ist sie keineswegs praktisch allgemein anwendbar. Denn Bedingung für die Durchführbarkeit ist, dass die vier Elemente in jeder Beziehung einander gleich sind, sowohl in Bezug auf die elektromotorische Kraft, als auch wenigstens annähernd bezüglich des Widerstandes.

Zum Schlusse sei noch eine Methode erwähnt, die im hiesigen Institute öfters mit Vorteil Verwendung gefunden hat. Zum besseren Verständnis diene Fig. 1. Hinter dem zu untersuchenden Elemente, das in der Wheastoneschen Brücke eingeschaltet ist, befindet sich ein Widerstand W. An diesen ist ein Nebenzweig N angeschaltet, in dem sich ein stärkeres Element, resp. eine Batterie, sowie ein Widerstand befindet. Schalten wir ein Galvanometer parallel zum Hauptzweig, d. h. an Stelle des Induktoriums, so können die Widerstände in W und N so ausgeglichen werden, dass der Strom in der Brücke durch

---

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. (1891), S. 51.

[2]) Elektrotechn. Zeitschr. (1891), S. 157.

[3]) Kohlrausch, Leitfaden, Seite 291.

den des Nebenstromkreises gerade kompensiert ist. Man kann dann in gewöhnlicher Weise das Element in stromlosem Zustande untersuchen.

Die im vorstehenden erwähnten Methoden gestatten allerdings, den Widerstand galvanischer Elemente mit mehr oder weniger grosser Genauigkeit und Verlässlichkeit zu bestimmen, gestatten aber nicht oder nur schwierig, beliebige Zellen bei gleichzeitigem Stromdurchgang zu untersuchen, und es ist daher interessant, die hier vorliegenden Verhältnisse mit einer einwandsfreien Methode, die in Kapitel II beschrieben wird und deren Prinzip von Prof. Nernst angegeben wurde, zu prüfen, um so mehr, als Streintz in den bereits citierten Arbeiten so sehr auffallende Erscheinungen beobachtet hat.

II. Theorie der Kondensatormethode.

Wie allgemein bekannt, kann man zwei Kondensatoren ohne weiteres in der Wheastoneschen Brücke miteinander vergleichen, wenn der Einfluss der Zuleitungswiderstände gegenüber dem der Kapazitäten verschwindet. Wie wir nun aber aus dem Verhältnisse der Widerstände des dritten und vierten Zweiges der Brücke das der Kondensatoren bestimmen können, so können wir auch umgekehrt das der Widerstände bestimmen, wenn das Verhältnis der Kondensatoren bekannt ist.

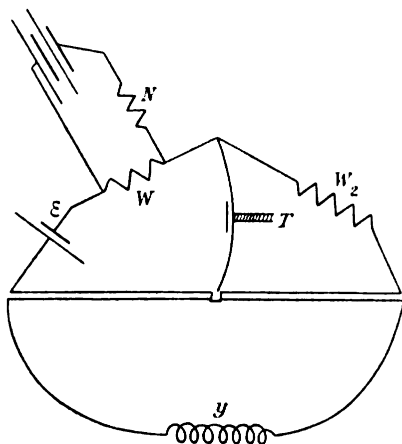


Fig. 1.

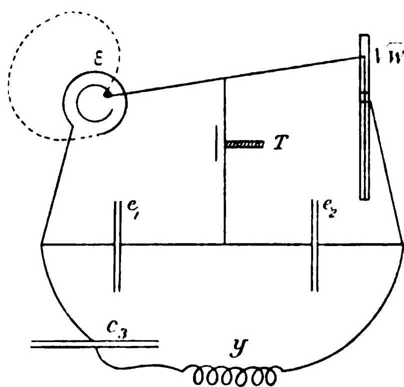


Fig. 2.

Aus Fig. 2 ist leicht zu ersehen, dass bei Einschaltung eines Kondensators im Hauptzweig, also vor das Induktorium, ein durch einen Nebenzweig, durch ε, geschickter Strom nicht durch die Brücke kann. Natürlich kann man auch ohne Änderung der Resultate Haupt- und Brückenzweig miteinander vertauschen, nur kommt dann der Konden-

sator c_3 vor das Telephon. Ist der zu untersuchende Widerstand ein galvanisches Element, so lässt sich dieses sowohl offen als auch durch Variierung des Widerstandes des Nebenstromkreises bei beliebiger Stromabgabe untersuchen. Zu beachten ist, dass man bei gleichzeitiger Elektrolyse den zu suchenden Widerstand nicht direkt erhält, sondern ihn erst aus dem gefundenen und dem des Nebenstromkreises nach dem Stromverteilungsgesetz berechnen muss. Bedingung für die Anwendbarkeit der sich daraus ergebenden Formel ist das Nichtvorhandensein einer Selbstinduktion im Nebenstromkreis. Ist x' der gefundene Widerstand, x der wahre und y der Widerstand des Nebenstromkreises, so ergiebt sich

$$\frac{1}{x'} = \frac{1}{x} + \frac{1}{y}.$$

Die Berechnung lässt sich für viele Fälle durch folgende nur für grosse y gültige Näherungsformel vereinfachen:

$$x = x'\left(1 + \frac{x'}{y}\right).$$

Ist das Minimum undeutlich, so kann man sich durch Einschalten einer Polarisationskapazität hinter den Vergleichswiderstand behelfen.

III. Ausführung der Kondensatormethode.

In nachfolgendem folgt eine kurze Beschreibung der Anordnung der Methode, wie sie sich bei meinen Versuchen bewährt hat. Als Stromquelle benutzte ich einen Saitenunterbrecher, wie er von Prof. Nernst[1]) beschrieben wurde. Er bietet den Vorteil eines sehr leisen Ganges, so dass er in 1 m Entfernung kaum mehr hörbar ist, und ferner sehr ungleichmässiger Schwingungen von 200 bis 10000 in der Sekunde, was für die Ausführung dieser Messungen von grossem Vorteil ist. Die Kondensatoren stammen von Keiser & Schmidt. Der erste konnte zwischen 1 und 20, der zweite zwischen 1 und 5 Mikrofarad beliebig variiert werden; ein dritter hatte 0·1 Mikrofarad. Hier möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die Kondensatoren für schnellere Wechselströme die ihnen zugeschriebene Kapazität auch nicht annähernd besitzen. So hatte der Kondensator von 0·1 Mikrofarad nur 0·02 Mikrofarad, die anderen zeigten ähnliche Abweichungen. Deshalb ist es unbedingt erforderlich, die Kapazitäten zuerst zu vergleichen, und zwar kann man das sehr leicht in der Wheastoneschen Brücke unter den früher angeführten Bedingungen. Als c_3 kann eine beliebige Ka-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 629 (1894).

pazität verwendet werden. Z. B. benutzte Apel in Göttingen als c_3 einen Kondensator aus einem 5 m langen, auf beiden Seiten mit Stanniol belegten Guttaperchapapier, der direkt unter dem Seiteninduktorium liegt. An Stelle dieses Kondensators kann man unter Umständen mit Vorteil eine Polarisationszelle verwenden.

Der variable Widerstand bestand aus einem auf einem Massstabe aufgespannten Konstantandraht von 0·5 mm Durchmesser und ungefähr 2·5 Ohm Widerstand pro Meter. Der Kontakt wurde durch einen mit Quecksilber gefüllten Kupfernapf hergestellt, der auf einem Hartgummiplättchen aufgekittet war. Die an den Verbindungsstellen gut verlöteten Zuleitungen bestanden aus Kupferbändern und waren daher vollkommen frei von Selbstinduktion, von sehr geringem Widerstand und doch sehr biegsam. Man hat nun eine ausserordentlich bequeme Methode c_1, c_2 und Widerstand gleichzeitig zu aichen. Man braucht nur an die Stelle der Zelle einen Rheostaten einzuschalten und bestimmt dann die zu mehreren Widerständen gehörigen Stellen des variablen Widerstandes, während Mittelwerte leicht durch Interpolation zu ermitteln sind.

Die Prüfung der Methode wurde bereits in einer vorläufigen Mitteilung[1]) veröffentlicht und ergab folgende Resultate. Es wurden zunächst offene galvanische Elemente mit der Kondensatormethode untersucht und hierauf in paarweiser Gegeneinschaltung nach Kohlrausch. Die Resultate zeigen eine befriedigende Übereinstimmung.

Innerer Widerstand von drei Trockenelementen (Galvanophor).

	a. Kondensatormethode	b. Gewöhnliche Wechselstrommethode nach Kohlrausch
1.	0·252	0·252
2.	0·620	0·626
3.	0·258	0·267

Das Minimum war in beiden Fällen gleich gut. Es war c_1 ca. 10 MF. $\frac{c_1}{c_2} = 0{\cdot}877$.

Das Verhältnis je zweier Elemente wurde dann noch in der Weise ermittelt, dass sie in der gewöhnlichen Brückenanordnung gegeneinander geschaltet verglichen wurden, indem jedes einen Zweig der Brücke bildete. Vor das Telephon war ein Kondensator gelegt. Es ergab sich:

	Beobachtet	Berechnet a.	Berechnet b.
II/I	2·41	2·42	2·48
II/III	2·35	2·36	2·34
I/III	0·98	0·98	0·94

[1]) Siehe W. Nernst und E. Haagn, Ztschr. f. Elektrochem. (1896), Nr. 23.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen beobachtet und berechnet a. ein sehr guter Beweis für die nach a. gefundenen Werte. Das Minimum war bei diesen Versuchen ebenfalls sehr scharf.

II. Innerer Widerstand von drei Leclanché-Elementen.

	Nach Methode a.	b.
1.	0·920	0·90
2.	0·520	0·50
3.	0·680	0·70

III. Innerer Widerstand von drei Kupron-Elementen (Type I von Umbreit und Mathes).

Nach Methode a.	b.
0·0282	0·032
0·0533	0·043
0·0415	0·040

Die Widerstände sind hier so klein, dass sie nach b. sich nur sehr ungefähr bestimmen liessen; die Bestimmung nach a. ist jedenfalls erheblich genauer.

Eine einfache Leitfähigkeitsbestimmung von verdünnter H_2SO_4 ergab nach

der Kondensatormethode	nach Kohlrausch
4·95 Ohm	4·93 Ohm

Ein weiterer Versuch ergab

12·63	12·60

Bei diesen letzten Versuchen wurde wie folgt verfahren. Es wurde nach Kohlrausch derjenige Vergleichswiderstand gesucht, der annähernd dem des zu suchenden gleich war, so dass die Einstellung möglichst in der Mitte war. Der genaue Wert konnte durch Interpolation ermittelt werden. Schaltet man nun zuerst die Zelle und dann den gefundenen Widerstand in die Kondensatormethode ein, so müssten sich gleiche Werte ergeben, wie auch aus den vorstehenden Zahlen hervorgeht.

Unsere nächste Aufgabe wird nun sein, mit unserer Methode, deren Richtigkeit durch obiges als erwiesen angenommen werden kann, die von F. Streintz gewonnenen Resultate einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

IV. Die Streintzsche Methode.

Die Resultate, die F. Streintz mit seiner Methode erhält, weichen von den erwarteten in den meisten Fällen so sehr ab, dass eine Nachprüfung der vorliegenden Verhältnisse bei der Wichtigkeit der hier zu

beantwortenden Fragen auf anderem Wege dringend geboten erscheint. Zunächst will ich nun die Methode, die F. Streintz[1]) bei seinen Widerstandsmessungen benutzte, einer kurzen Besprechung unterziehen. In einem Stromkreis, in dem die zu untersuchende Zelle eingeschaltet ist, wird ein Stromstoss induziert, dessen Intensität an dem Ausschlage eines Galvanometers gemessen wird. Aus der Schwächung des Stromstosses berechnet nun Streintz den Widerstand. Voraussetzung ist dabei, dass die Schwächung nur auf den Widerstand, nicht aber auch auf Polarisation zurückzuführen ist. Ein Beweis dafür ist von Streintz wohl kaum erbracht worden, und hierin liegt das Bedenkliche dieser Methode. Während wir bei der Methode von Kohlrausch und auch der unsrigen in der Güte des Minimums ein Mittel haben, einen etwaigen störenden Einfluss der Polarisationskapazität zu konstatieren, haben wir bei der Streintzschen Methode hierfür kein Erkennungszeichen.

Der Unterschied der beiden Methoden liegt nun hauptsächlich darin, dass beim Hörtelephon als Nullinstrument Kapazität und Widerstand bekanntlich ganz verschieden wirken, während dies bei der Streintzschen Methode, wo wir den Ausschlag am Galvanometer messen, nicht der Fall ist.

Dass aber manchmal der Einfluss der Polarisation den des Widerstandes thatsächlich überwiegt, machen die Abnormitäten, die Streintz anführt, sehr wahrscheinlich. So findet er ganz abnorm hohe Widerstände, wenn der Strom im Hauptzweige kompensiert ist. Wie aus der ganzen Anordnung folgt, ist der Induktionsstoss niedrig gespannt. Es ist daher leicht einzusehen, dass bei oben angegebenen Bedingungen der Stoss einen grossen Widerstand zu überwinden hat, der aber keineswegs auf Rechnung des inneren Widerstandes, sondern lediglich auf den der Polarisation zu setzen ist. Auf ähnliche Ursachen ist auch die öfters auftretende Ungleichheit der Ausschläge des Galvanometers nach beiden Seiten bei Änderung der Stromrichtung des Induktionsstosses zurückzuführen.

Nicht minder auffallend muss es erscheinen, dass Streintz bei platinierten Platinelektroden die unregelmässigen Resultate findet, während bei den unplatinierten die Werte eher den erwarteten entsprechen.

Um nun die Streintzschen Angaben einer Prüfung zu unterziehen, wiederholte ich die Streintzschen Versuche für platinierte Platten, um sie dann mit dem durch die Kondensatormethode für gleiche Verhältnisse gewonnenen Werte vergleichen zu können. Meine Ver-

[1]) Siehe Seite 7.

suchsanordnung wich von der Streintzschen nur in der Anordnung der Versuchszelle ab. Ich ging hierbei von der Annahme aus, dass durch Einschaltung eines konstanten Widerstandes, wie sie bei Streintz durch Verwendung einer Thonzelle geschieht, die auftretenden Schwankungen bedeutend verringert werden. Anderseits liegt kein Grund vor, eine Diffusion von Zinkionen an die Platinelektrode für die Widerstandsbestimmung mit so peinlicher Sorgfalt zu vermeiden, wie es Streintz aus Rücksicht auf seine Messungen der Polarisation that. An Stelle der Zinkplatte verwendete ich Zinkamalgam, was bei solchen Messungen von Vorteil ist. Die Zelle bestand aus einem Reagenzrohr, in dem ein Platindraht eingeschmolzen war, der die Leitung mit dem Zinkamalgam vermittelte. Auf dem Zinkamalgam war konzentrierte Zinksulfatlösung geschichtet. Hierauf Schwefelsäure von gewünschter Konzentration, und in dieser befand sich die Platinelektrode.

Das von mir benutzte Uppenbornsche Galvanometer hatte in jenem Kreise, in dem sich die zu untersuchende Zelle befand, zwei Rollen zu je ungefähr 20 Ohm Widerstand, die parallel geschaltet wurden. Als Induktor diente ein kräftiger Transformator, dessen Sekundärwickelung 0·36 Ohm Widerstand besass. Die grösste Schwierigkeit in der Handhabung der Methode bietet zweifelsohne die Kompensierung des Primärausschlages im Galvanometer. Es ist einige Übung und vor allem viel Geduld notwendig, um das Galvanometer so ruhig zu bekommen, dass verlässliche Messungen der Ausschläge gemacht werden können. Trotz grosser Vorsicht sind unregelmässige Schwankungen von einigen Prozenten nicht zu vermeiden, was auch aus den Messungen nach Streintz hervorgeht. Die von mir gefundenen Werte sinken schneller als die Streintzs wohl aus dem Grunde, dass bei mir der Widerstand der Thonzelle und der Gelatinelösung entfällt. Hier mögen die Resultate einiger Versuche angeführt werden.

Elektromotorische Gegenkraft	Widerstand der Zelle	
	Gef. mit meiner Zelle	Nach Angabe Streintz
0·70	25	23·5
0·62	15·6	22·1
0·44	14·0	22·1
0·22	12·3	21·3
0·12	11·0	20·4
0	10·2	20·3
+ 0·05	9·1	18·7
0·2	8·6	18·4

Die Grösse des Widerstandes wurde durch Einschalten eines Rheo-

staten an Stelle der Versuchszelle ermittelt, indem man den Widerstand so lange variierte, bis sich ein gleicher Ausschlag ergab.

Um die hier vorliegenden Verhältnisse mit Hilfe der Kondensatormethode zu prüfen, verwendete ich eine analoge Versuchsanordnung. Durch Vergrösserung des Widerstandes der Zelle erzielte ich ein sehr gutes Minimum im Telephon. Wie nun die mit der Kondensatormethode gewonnenen Werte zeigen werden, liegen hier keineswegs so unbestimmte Verhältnisse vor, wie sie Streintz gefunden. Die Anderungen sind nur ganz klein und finden in Konzentrationsänderungen ihre Erklärung, um so mehr als schnelle Änderung der Stromstärke keine Verschiebung des Widerstandes herbeiführt. Da die Kondensatormethode sehr schnelle Einstellung gestattet, so konnte man sich von letzterem leicht überzeugen. Nachstehende Werte beziehen sich auf bestleitende Schwefelsäure.

Elektrische Gegenkraft	Widerstand nach der Kondensator-Methode	Widerstand nach Streintz
1·6	16·7	102
1·44	16·6	68·3
1·28	16·6	52·9
1·12	16·5	32·9
0·96	16·5	27·6
0·80	16·6	25·0
0·64	16·7	23·5
0·48	16·7	22·1
0·32	16·7	22·9
0·16	16·7	20·9
0	16·7	20·4
Offen	16·8	—

Der Unterschied der beiden Bestimmungen ist sehr auffallend und verdienen die Resultate der Kondensatormethode um so mehr Vertrauen, als es das wahrscheinlichste ist, dass sich der Widerstand nicht sehr ändert und sich die Methode in allen Fällen mit gleicher Sicherheit durchführen liess, was bei Streintz, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nicht der Fall ist. Nach den von mir gefundenen Werten kann man wohl mit voller Sicherheit annehmen, dass sich der innere Widerstand solcher Zellen, wie sie Streintz verwendete, kaum verändert. Die kleineren Veränderungen können wohl durch Konzentrationsänderungen erklärt werden. Überdies liegen sie sehr nahe innerhalb der Versuchsfehler. Nimmt man verdünntere Lösungen, so können durch Konzentrationsänderungen etwas grössere Unterschiede hervorgerufen werden, die aber immerhin noch gegenüber den Streintzschen Angaben als verschwindend klein zu bezeichnen sind.

Als Beispiel möge folgende Tabelle dienen:

Elektrom. Gegenkraft	Widerstand nach der Kondensator-Methode	Widerstand nach Streintz
1·6	27·2	102
1·44	27·2	68·3
1·28	27·0	52·9
1·12	27·0	32·0
0·96	26·8	27·6
0·80	25·8	25·0
0·64	26·6	23·5
0·48	26·6	22·1
0·32	26·4	22·9
0·16	26·4	20·4
0	26·4	20·2

Der Unterschied beträgt bei mir insgesamt 2·9 %. Da Streintz nur jenen Teil unter 25·0 Ohm in den Kreis seiner Betrachtungen zieht, so beträgt der Unterschied in diesem Intervall bei ihm 25 %, bei mir nur 1 ½ %. Um nun den Nachweis zu liefern, dass diese kleineren Abweichungen wirklich nur auf Konzentrationsänderung zurückzuführen sind, machte ich eine Reihe Versuche unter rasch wechselnden Bedingungen, wie sie die schnellen Bestimmungen der Kondensatormethode zulassen. Hier mögen einige davon erwähnt werden.

Bei 100 Ohm im Nebenstromkreis hat die Zelle den Widerstand:

kompensiert $W_1 = 27·2$

„ $W_2 = 27·4$.

Bei 30 Ohm:

kompensiert $W_1 = 27·4$

„ $W_2 = 27·6$

Bei dem Widerstand unendlich $W = 27·6$.

Ferner untersuchte ich den Widerstand erst bei geschlossenem Stromkreis und dann möglichst rasch bei teilweiser Kompensierung des Stromes, also bei verschiedener Stromstärke resp. Dichte.

Elektrom. Gegenkraft	Widerstand
I.	
0	33·2
1·44	33·2
II.	
0	32·8
1·24	32·8
III.	
0	32·5
0·96	32·5

IV.

Elektrom. Gegenkraft	Widerstand
0	32·0
0·80	32·0

Das Zeitintervall zwischen den Messungen jeder Gruppe war möglichst kurz, im Durchschnitt $^1/_2$ Minute, während zwischen den Doppelmessungen 10—15 Minuten verstrichen, während welcher die Elektrolyse ungehindert ihren Fortgang fand. Es zeigen daher diese Versuche, dass mit einer Änderung der Stromstärke keine sofortige Änderung des Widerstandes verbunden ist, sondern dass diese erst allmählich eintritt.

Die gewonnenen Resultate machen wohl ein weiteres Eingehen auf die Streintzschen Resultate hier überflüssig. Die Befürchtung F. Streintzs, eine einwandsfreie Bestimmung des inneren Widerstandes einer galvanischen Zelle während gleichzeitiger Elektrolyse sei unmöglich, kann nach diesen Ausführungen wohl nicht mehr geteilt werden.

V. Messungen des inneren Widerstandes an Akkumulatoren.

Wenn auch auf diesem Gebiete Messungen öfters ausgeführt wurden, so erscheint doch eine einwandsfreie Bestimmung der vorliegenden Verhältnisse wünschenswert, da viele der hierzu verwendeten Methoden, wie schon eingangs erwähnt, nicht verlässlich sind. Mit Widerstandsmessungen an Akkumulatoren bei gleichzeitiger Ladung und Entladung hat sich auch F. Streintz[1]) in seiner ersten der beiden Arbeiten befasst. Der Verfasser legt den Hauptwert auf die Bestimmung des Widerstandes für verschiedene Stromstärken bei gleicher Phase der Ladung oder Entladung. Die starken Schwankungen, denen nach diesen Messungen der Widerstand unterworfen wäre, lassen starke Zweifel an der Richtigkeit der gefundenen Werte aufkommen. Dass die von Streintz gefundenen Zahlen keineswegs der Wirklichkeit entsprechen, sondern auf die schon besprochenen Fehler der Methode zurückzuführen sind, werden die mit der Kondensatormethode ausgeführten Messungen zeigen. Zudem ist für diese Messungen die Streintzsche Methode aus dem Grunde nicht sehr geeignet, da sie so kleine Widerstände, wie sie selbst die kleinsten Gebrauchsakkumulatoren noch haben, nur sehr schwierig zu messen gestatten. Nun ist hier aber von besonderem Werte, die Änderungen des Widerstandes von zum praktischen Gebrauch geeigneten Akkumulatoren ihrem absoluten Betrage nach zu kennen.

[1]) Siehe Anmerkung [1]) auf Seite 7.

Die Kondensatormethode hat sich nun bei diesen Messungen ebenso sehr bewährt, wie bei den früher angeführten Versuchen, trotzdem wir es mit Widerständen von nur wenigen hundertstel Ohm zu thun hatten. Als Versuchszellen wurden kleine Gebrauchsakkumulatoren, wie sie zu Telegraphenzwecken oder als Taschenakkumulatoren im Gebrauch stehen, verwendet. Die öfter auftretenden, nicht von der Polarisationskapazität herrührenden Nebengeräusche im Hörtelephon können durch Legung eines Erdschlusses an einem Punkte, wo der Brückenzweig einmündet, verhindert werden. Das System selbst, sowie die Richtigkeit der Methode wird hierdurch in keiner Weise beeinträchtigt. Das Minimum ist zufriedenstellend und ein scharfes Einstellen möglich. Wie bei allen ähnlichen, erzielt man die genaueste Einstellung durch Aufsuchen zweier nahe dem Minimum gelegener Punkte gleicher Tonstärke.

Zunächst will ich auf die Bestimmung des inneren Widerstandes von Akkumulatoren bei gleicher Phase der Ladung oder Entladung, aber verschiedenen Stromstärken, bei welchen Streintz so merkwürdige Resultate gefunden, näher eingehen.

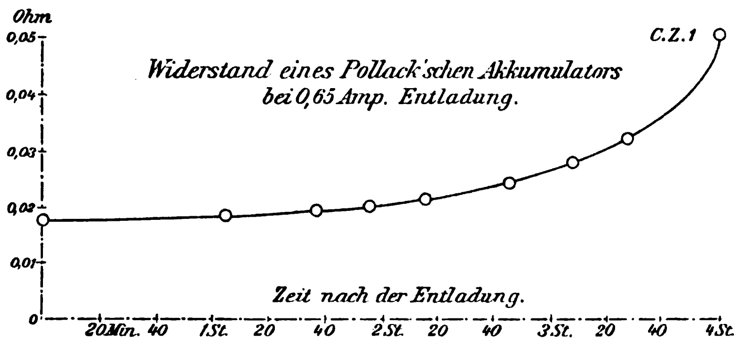


Fig. 3.

Ein Akkumulator (Pollack) von ungefähr 2 Ampèrestunden Kapazität wurde entladen bis auf 1·7 Volt und dann verschiedene Stromstärken entnommen. Es ergab sich dabei:

Stromstärke in Ampère	Widerstand in Ohm
0	0·0422
0·1	0·0421
0·2	0·0423
0·48	0·0423
0·65	0·0423
1·0	0·0423
0	0·0422

Die Abweichungen liegen innerhalb der Versuchsfehler. Um eine Kontrolle zu haben, wechselte ich öfters das Verhältnis der Kondensatoren. Trotzdem war die Übereinstimmung eine sehr gute, so dass man wohl sagen darf, dass sich der Widerstand unter den gegebenen Umständen nicht wesentlich ändert. Nach Streintz wären die Widerstände die folgenden:

Stromstärke	Widerstand
0	0·215
0·0476	0·253
0·0534	0·240
0·0600	0·245
0·120	0·191
0	0·235

Übrigens stimmen die Werte für die Stromstärke 0 bei Streintz vor und nach der Untersuchung auch nur schlecht miteinander, nämlich auf 10%. Ganz gleiche Resultate, wie die schon angegebenen, erhielt ich bei ganz voll geladenen Elementen, sowie auch bei halb entladenen.

Merkwürdige Resultate bekam Streintz, wenn er vollgeladene Elemente mit geringen Stromstärken weiter lud.

Streintz fand folgende Zahlen:

Ampère	Widerstand
0·120	0·950
0·0238	4·535
0·0159	4·530
0·0495	0·458
0·0476	2·050

Der durchschnittliche Wert des Widerstandes bei halber Entladung war ungefähr 0·2 Ohm. Dass hier aber keine solche Abweichungen vorliegen, mögen folgende mit der Kondensatormethode gefundenen Resultate zeigen:

Ampère	Widerstand
0	0·0186
0·02	0·0187
0·05	0·0187
0·10	0·0186
0·20	0·0185
0·46	0·0185
1·0	0·0186
0	0·0186

Die Messungen waren wieder an dem schon erwähnten Pollackschen Akkumulator ausgeführt worden; ein Hagener Telegraphenakkumulator gab die gleichen Ergebnisse. In allen diesen Fällen wurde das Verhältnis der Kondensatoren öfters gewechselt.

Wie schon im Kapitel IV ausgeführt wurde, sind die Abweichungen bei Streintz entschieden auf Fehler in der Methode zurückzuführen. Die Abweichungen, die nun aber F. Uppenborn findet, können wohl auf Konzentrationsänderungen an den Elektroden zurückgeführt werden. Man darf auch nicht vergessen, dass bei der Uppenbornschen Anordnung nur bei gleichmässiger Widerstandsänderung der vier Elemente eine proportionale Menge Wechselstroms durch den Stromzweig geht. Ist dies nicht der Fall, so wird die beobachtete scheinbare Änderung des Widerstandes grösser sein als die thatsächliche. Die Abweichungen, die Uppenborn findet, sind indessen im Vergleich zu den Streintzschen relativ klein und verlaufen vor allem regelmässig, indem sie bei zunehmender Stromstärke ganz regelmässig abnehmen. Hier sei noch erwähnt, dass sich bei Kupronelementen, mit denen ich einige Versuche anstellte, nicht solche Resultate finden konnten, wie sie nach den Angaben Uppenborns[1]) zu erwarten waren. Ich untersuchte nämlich zwei Kupronelemente zuerst einzeln in der Wheastoneschen Brücke unter Vorschaltung eines Kondensators vor das Telephon; hierauf zusammen gegeneinander geschaltet. Die Summe der beiden ersten differierte von der zweiten nur um 1 %. Versuche mit der Kondensatormethode ergaben:

Stromstärke	Widerstand
0	0·0170
0·25	0·0170
0·38	0·0170
0·44	0·0170
0·5	0·0168
0	0·0170
1·0	0·0170
1·4	0·0170
1·5	0·0171
2	0·0169
0	0·0168

In einem anderen Falle fand ich sogar eine Erhöhung des inneren Widerstandes, doch dürfte dies auf starke Erschöpfung des Elementes, das schon lange in Gebrauch stand, zurückzuführen sein. Die nach Uppenborn zu erwartenden Resultate trafen wenigstens in diesem Falle nicht ein. Doch fand ich auch öfter wieder ähnliche Verhältnisse, besonders bei Verwendung verdünnter Lösungen. In diesen liessen sie sich aber in den meisten Fällen auf Konzentrationsänderungen mit ziemlicher Sicherheit zurückführen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektr. **91**, 157.

Mit diesem glaube ich genügend auf den inneren Widerstand bei verschiedener Stromentnahme eingegangen zu sein und will mich nun mit dem Widerstand bei verschiedenen Phasen der Ladung oder Entladung näher beschäftigen.

Nachstehende Messungen sollen ein Bild von der Widerstandsänderung bei fortschreitender Ladung oder Entladung geben.

Ein Pollackscher Akkumulator wurde bis zur Gasentwickelung geladen und zeigte dabei 0·0175 Ohm Widerstand und 2·25 Volt Spannung. Er wurde nun mit 0·67 Ampère entladen. Seine Kapazität betrug ungefähr zwei Ampèrestunden.

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0	0·67	0·0177
1 Stunde	0·66	0·0184
1 Stunde 28 Min.	0·65	0·0193
1 „ 43 „	0·65	0·0213
2 „ 5 „	0·645	0·0221
2 „ 40 „	0·635	0·0246
3 „ 10 „	0·625	0·0261
3 „ 23 „	0·620	0·0286
3 „ 50 „	0·60	0·0334
4 „ 43 „	0·35	0·0516

Der Verlauf ist ziemlich regelmässig und wird noch deutlicher aus Fig. 3. Um mich ferner zu überzeugen, ob gleiche Widerstandsänderungen unter allen Umständen eintreffen, untersuchte ich denselben Akkumulator bei langsamer Entladung. Nachdem er wieder bis zur Gasentwickelung geladen war, wurde er mit 0·27 Ampère entladen.

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand
0	0·27	0·0165
1 Stunde 10 Min.	0·27	0·0168
1 „ 50 „	0·27	0·0171
2 „ 20 „	0·27	0·0181
2 „ 50 „	0·27	0·0189
3 „ 20 „	0·27	0·0206
4 „ 20 „	0·27	0·0225
6 „ 55 „	0·26	0·0250
8 „ 25 „	0·26	0·0401
9 „	0·25	0·0475
10 „ 45 „	0·24	0·0700

Als ich hierauf den Akkumulator über Nacht stehen liess, ging der Widerstand wieder auf 0·480 zurück, um bei weiterer Entladung wieder auf 0·6710 Ohm zu steigen und zwar innerhalb 40 Minuten.

Damit nun beide Versuchsreihen sich richtig miteinander vergleichen lassen, müssen sie auf gleiche Ampèrestundenkapazität zurückgeführt werden. Beziehen wir nun den Widerstand auf ungefähr gleiche Ampèrestunden nach der Entladung, so erhalten wir folgendes Bild:

Bei schneller Entladung	Bei langsamer Entladung
0·0177	0·0165
0·0184	0·0171
0·0193	0·0181
0·0213	0·0206
0·0261	0·0251
0·0516	0·0475

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass für beide Fälle die Widerstandsveränderung parallel verläuft. Um mich nun noch zu überzeugen, dass diese Widerstandsänderung charakteristisch für den Bleiakkumulator seien, führte ich dieselben Messungen an einem Hagener Telegraphenakkumulator aus, und zwar bei stärkerer Beanspruchung. Die Werte für den Widerstand waren folgende:

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0	1·5	0·0095
30 Min.	1·4	0·0098
1 Stunde 5 „	1·4	0·0108
1 „ 40 „	1·4	0·0126
2 „ 0 „	1·3	0·0132
2 „ 50 „	1·25	0·0163
3 „ 5 „	1·1	0·0220

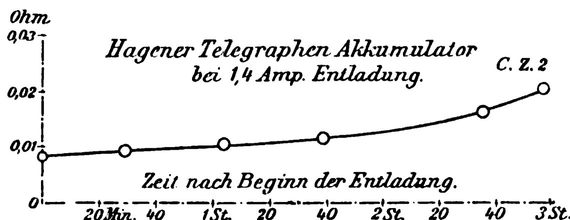


Fig. 4.

Der Akkumulator war bis zur Gasentwicklung geladen und hatte 2·2 Volt elektromotorische Kraft, während nach Beendigung des Versuches seine Spannung 1·7 Volt betrug. Eine Wiederholung des Versuches ergab ganz gleiche Werte. Einen übersichtlichen Vergleich mit den früheren Werten wird die Fig. 4 geben. Aus vorliegendem wird man über die Widerstandsänderung bei der Entladung in genügendem Masse unterrichtet. Bei Betrachtung der Tabellen und Widerstandskurven ist zunächst auffällig, dass der Widerstand zuerst langsam, dann aber immer

schneller steigt. Wie erinnerlich, zeigt die elektromotorische Kraft, wenn man von dem ersten kurzen Teile absieht, ähnliche, allerdings aber umgekehrte Verhältnisse, indem sie von 2 Volt erst langsam, dann aber immer schneller sinkt. Da nun aber, wie aus früherem zu ersehen, der Widerstand einer Phase für die verschiedensten Stromstärken konstant ist, so liegt der Gedanke wohl nahe, dass die Widerstandsänderung in einem innigen Zusammenhange mit den chemischen Vorgängen steht.

Unsere nächste Aufgabe ist nun die Untersuchung des Widerstandes bei der Ladung. Hierüber sind am auffallendsten die Angaben von Boccali[1]). Er fand nämlich, dass zuerst der Widerstand sinkt, während er bei Eintritt der Gasentwickelung wieder ziemlich stark ansteigt. Nach unseren früheren Messungen ist ein solches Resultat sehr unwahrscheinlich. Wären die Angaben Boccalis richtig, so müsste der Widerstand bei gleicher Phase der Ladung oder Entladung verschieden sein, was unseren früheren Messungen direkt widersprechen würde. Das natürlichste wäre, dass der Widerstand bei der Ladung in ähnlicher Weise zurückgeht, wie er bei der Entladung gestiegen ist. Dass dies in der That eintrifft, mag nachstehende Tabelle zeigen:

Zeit nach Beginn der Ladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0	0·525	0·0399
45 Min.		0·0309
1 Stunde 40 „		0·022
2 „ 5 „		0·021
3 „		0·0199
4 „		0·0194
5 „ 20 „		0·0191

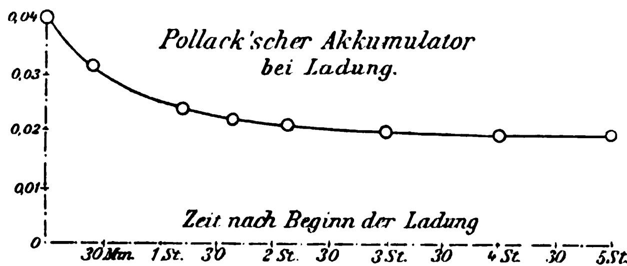


Fig. 5.

Die Ladung geschah mit 10 Volt unter Vorschaltung eines grösseren Widerstandes, so dass y bei der Berechnung des wahren Widerstandes

[1]) Boccali, Elektrotechn. Zeitschr. 91, 51.

der Zelle vernachlässigt werden konnte. Auch hier wurde öfters das Verhältnis der Kondensatoren gewechselt. Die dabei gewonnenen Resultate stimmen vollkommen miteinander überein. Die Widerstandskurve zeigt uns deutlich, dass der Widerstand bei der Ladung in demselben Sinne zurückgeht, wie er bei der Ladung ansteigt.

Unsere weitere Aufgabe ist es, die Widerstandsänderung der einzelnen Elektroden zu untersuchen. Nach dem Verlaufe der Widerstandskurve ist nämlich zu schliessen, dass der Widerstand im Zustande stärkerer Entladung als Übergangswiderstand an den Elektroden sitzt. Es ist daher interessant, zu sehen, ob dies auf beide Elektroden sich gleichmässig verteilt. Eine Erklärung finden diese Vorgänge, insofern jetzt die allgemein acceptierte Ansicht dahin geht, dass sich in den Elektroden bei der Entladung Bleisulfat bildet. Ob wir nun annehmen, dass sich normales oder basisches Bleisulfat bildet, so leiten jedenfalls diese Körper viel schlechter als Blei oder Bleisuperoxyd. Die schlechte Leitung des Bleisulfates kommt aber jedenfalls erst in den späteren Phasen der Entladung in Betracht, während, so lange genügend Blei und Bleisuperoxyd vorhanden ist, der Widerstand nur in dem Masse steigt, als die Konzentration der Schwefelsäure abnimmt. Diese letztere Erscheinung ist ja schon lange bekannt, da man mit Hilfe eines Aräometers den Grad der Entladung misst.

Um nun Messungen an den einzelnen Elektroden auszuführen, stellte ich sie amalgamierten Zinkplatten gegenüber. Änderungen an der Zinkelektrode sind keineswegs zu befürchten, da kein erheblicher Übergangswiderstand auftreten kann. Für die Kombination Zink-Blei wäre Blei der positive Pol, da dieses in der Spannungsreihe hinter dem Zink steht. Um daher den Entladungsvorgang des Akkumulators zu erhalten, müssen wir einen Strom in entgegengesetzter Richtung durch die Zelle senden.

Die Zelle Zink-Bleisuperoxyd kann direkt entladen werden und zeigt ungefähr eine elektromotorische Kraft von 2·6 Volt. Die hierfür gefundenen Werte sind folgende:

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0	0·56	0·115
1 Stunde	0·55	0·116
2 „ 57 Min.	0·52	0·142
5 „	0·41	0·251

Diese Werte genügen vollständig, um die Widerstandskurve konstruieren zu können, da, wie aus den früheren Messungen entnommen werden kann, sich der Widerstand regelmässig ändert und keine Sprünge macht.

Wie aus Fig. 6 zu ersehen, ändert sich der Widerstand gerade so wie im Akkumulator selbst.

Der Widerstand der Zelle *Pb—Zn* ist nachstehender (Fig. 7):

Zeit nach Beginn der Entladung	Widerstand in Ohm
0	0·0390
5 Min.	0·0397
45 „	0·0483
1 Stunde	0·0510
1 „ 40 „	0.0605

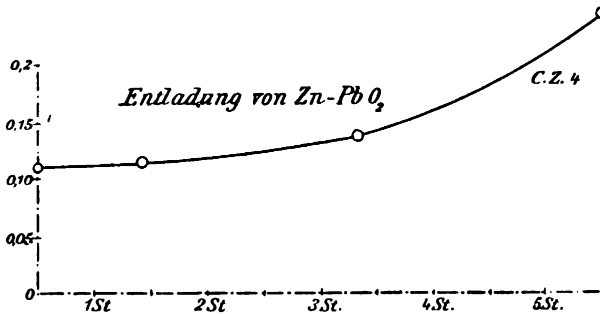


Fig. 6.

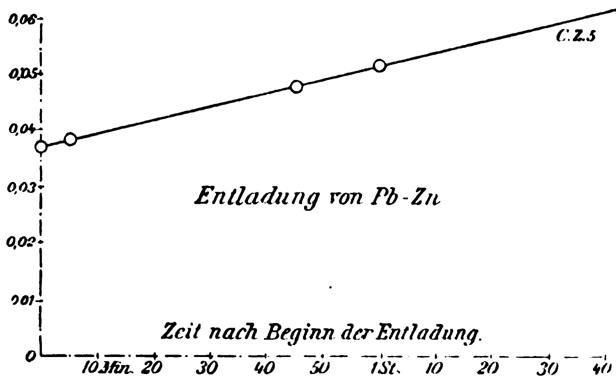


Fig. 7.

Gesagtes wird genügen, um die hier vorliegenden Verhältnisse zu zeigen.

VI. Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen, die geringe Polarisationskapazität haben.

Zur Untersuchung galvanischer Zellen, deren Polarisationskapazität so gering ist, dass mit den früher erwähnten Methoden keine Resultate zu erzielen sind, kommen von den veröffentlichten, mit Ausnahme der

schon früher erwähnten Methode von Prof. Nernst, nur noch die von Max Wien [1]) in Betracht, deren Verwendung aber für manche Fälle sich nicht einfach gestalten würde. Aus dem in Kapitel II Gesagten können wir entnehmen, dass ein gutes Minimum in der Kohlrausch-schen Anordnung infolgedessen auch bei der Kondensatormethode erhalten werden muss, wenn man hinter dem Vergleichswiderstand eine entsprechende Polarisationskapazität einschaltet. Wie wir im nachfolgenden sehen werden, lässt sich dieses Mittel hauptsächlich dann mit Vorteil verwenden, wenn die Polarisationskapazität noch relativ gross ist, so dass beim direkten Vergleich mit metallischen Widerständen noch ein sehr flaches und undeutliches Minimum vorhanden ist, von einer genauen und einwandsfreien Bestimmung aber nicht mehr die Rede sein kann. Sind die Polarisationskapazitäten der zu untersuchenden Zellen gering, so machen sich verschiedene störende Einflüsse geltend. Aus diesem Grunde giebt der Vergleich zweier Polarisationskapazitäten allgemein kein vollkommen reines Minimum.

Bei meinen Versuchen mit der Kondensatormethode mit eingeschalteter Polarisationskapazität wurde als solche verwendet platiniertes und blankes Platin in Schwefelsäure, sowie Nickel in Kalilauge. Die Elektroden der Zelle bestanden aus rechteckigen Platten von $2{\cdot}5 \times 5\ cm^2$, die im Abstande von einigen Millimetern in geeigneter Weise befestigt waren. Die Platinplatten waren auf Glasplatten aufgekittet und durch Glasstückchen in konstantem Abstande gehalten. Die Nickelplatten waren aus so starkem Blech geschnitten, dass eine Verbiegung unter gewöhnlichen Verhältnissen ausgeschlossen war. Der Abstand der Elektroden braucht nur insofern konstant zu sein, als der Widerstand der Zelle annähernd gleich und vor allem möglichst klein sein muss, ohne dass Kurzschluss zu befürchten wäre.

Als zu untersuchende Zelle wurden Nickelplatten in Kalilauge genommen.

Es wurden nun Messungen bei gleichzeitiger Elektrolyse gemacht. Das Minimum ist im stromlosen Zustande ein sehr gutes. Bei gleichzeitiger Elektrolyse verschlechtert sich dasselbe.

Die Versuche ergaben bei Verwendung platinierter Platinelektroden:

Stromstärke (Ampère)	Widerstand in Ohm
0	2·523
0·062	2·571
0·111	2·515

[1]) Wied. Ann. (1896), 39.

Ein anderer Versuch ergab:

0 Ampère	2·012 Volt
0·062	2·011

Blankes Platin in Schwefelsäure als Polarisationskapazität ergab ein gleiches Resultat. Eine direkte Kontrolle der Methode auf ihre Genauigkeit ist natürlich nicht möglich, da keine Methode existiert, die uns die Untersuchung solcher Zellen gestattet.

Sind die Nickelplatten der Versuchszelle gross, so kann man zur Kompensation auch platinierte Platinzellen zur Konzentration verwenden. Das Minimum ist in diesem Falle meist gut.

Stromstärke	Widerstand
0·06 Amp.	0·690
0·1	0·696
0·31	0·688

An dieser Stelle sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass bei relativ kleinem Widerstand des zur Stromquelle gehenden Zweiges gegenüber der zu untersuchenden Zelle die eingangs angegebene Näherungsformel nicht mehr gültig ist, sondern die Berechnung nach dem Stromverteilungsgesetz geschehen muss. In diesem Falle genügt es natürlich auch nicht, den erwähnten Widerstand bloss annähernd in Rechnung zu ziehen. Eine genügend genaue und die bequemste Bestimmung lässt sich erzielen, wenn man die Zelle ausschaltet, so dass der Wechselstrom nur durch die Stromquelle geht. Dieses Hilfsmittel wurde in den zwei letzten Fällen der oben angegebenen Tabelle ergriffen.

Auch bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass das Minimum bei gleichzeitiger Elektrolyse sich wesentlich verschlechterte. Es dürfte daher diese Methode nur für die praktische Verwendung empfehlenswert sein, wenn man es mit der Untersuchung von Zellen im stromlosen Zustande und mit immerhin noch grösserer Polarisationskapazität zu thun hat.

Weit geeigneter als die vorstehend beschriebene Methode ist die direkte Vergleichung der Zelle mit einer Kapazität und dahinter geschaltetem Widerstand, wie sie Herr Gordon[1]) nach den Angaben Prof. Nernsts zur Bestimmung der Polarisationskapazität verwendete (siehe Fig. 8). Durch die Brücke kann kein Strom fliessen, wenn man vor das Telephon noch einen Kondensator schaltet. Wird als Vergleichskondensator eine der früher bei der Kondensatormethode verwendeten Kapazitäten benutzt, so hat sich leider der Übelstand herausgestellt, dass die Vergleichskapazität für die meisten Fälle viel zu klein ist, so dass man zu sehr an das eine Ende der Brücke kommt, und die Ein-

[1]) Zeitschr. für Elektroch. 1896/97, Heft 8.

stellung auf den Widerstand viel zu ungenau wird. Um nur ein Beispiel zu erwähnen, hatten Platinelektroden von nur $8 \times 15\,mm^2$ eine Kapazität von mehr als 100 Mikrofarad. Ein Kondensator von nur

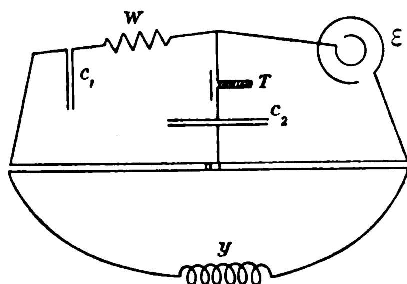


Fig. 8.

10 Mikrofarad ist aber schon ziemlich gross. Wollte man aber Zellen verwenden, wie sie zu elektrolytischen Versuchen verwendet werden, so könnte von einer genaueren Bestimmung selbst unter Verwendung der grössten bis jetzt konstruierten Kondensatoren nicht die Rede sein. Es ist daher für unsere Zwecke notwendig, eine weit grössere Kapazität zu wählen. Eine einfache Polarisationskapazität wird man nicht immer wählen können, da Strom durch die Brücke geht. Ich versuchte deshalb Aluminiumplatten. Wie schon längere Zeit bekannt, hat dieses Metall als Elektrode die Eigenschaft, dass es nach kürzerer Zeit einem Gleichstrom grossen Widerstand entgegensetzt, indem sich die Anode mit einer Schicht von Aluminiumhydroxyd überzieht. Bei meinen diesbezüglichen Versuchen fand ich, dass bei Durchleitung eines Stromes von höherer Spannung dieser Zustand für niedriger gespannte Ströme sehr rasch eintritt. Für Wechselstrom gilt hingegen das gleiche nicht. Die Kapazität ist noch immer bedeutend. Besonders vorteilhaft erscheint, dass unter allen Verhältnissen ein sehr scharfes Minimum zu erzielen war, was für unsere Zwecke von grossem Vorteile ist. Die Anordnung war folgendermassen. An eine Walzenbrücke von Hartmann & Braun war auf der einen Seite die Versuchszelle gelegt, auf der andern Seite die Polarisationskapazität aus Aluminium in bestleitender Schwefelsäure, und dahinter geschaltet ein Rheostat. Die Dimensionen der Polarisationskapazität waren ungefähr $3 \times 6\,cm^2$. Die Anordnung war so getroffen, dass nicht der Widerstand, sondern die Kapazität variabel war, und zwar konnte sie an einer Stellvorrichtung durch eine Schraube mehr oder weniger in die Schwefelsäure getaucht werden. Da die Aluminiumplatten die oben erwähnte Eigenschaft nicht dauernd behalten, so ist es notwendig, ungefähr alle acht Tage einen

Strom von grösserer Spannung einige Minuten in derselben Richtung, in welcher er bei der Messung durchgehen würde, durchzuschicken. Änderungen der Kapazität kommen für die Widerstandsbestimmung nicht in Betracht. Wird vor das Telephon noch ein beliebiger Kondensator geschaltet, so kann jede Zelle, die geringe Polarisationskapazität besitzt, bei gleichzeitiger Elektrolyse untersucht werden, ohne dass Strom durch die Brücke fliesst. Der Zweig zur Stromquelle ist in gleicher Weise wie bei der Kondensatormethode in Rechnung zu ziehen. Die Einstellung erfolgt sehr leicht und rasch, indem man zuerst die Brücke auf Minimum und dann die Polarisationskapazität auf schwächsten Ton einstellt. Hierauf wird für den Fall, dass die Polarisationskapazitäten schon nahezu ausgeglichen waren, ein nochmaliges Einstellen der Brücke sofort ohne weiteres Probieren gutes Minimum und daher ein richtiges Resultat liefern. Das rohe Einstellen der Polarisationskapazität erfolgt sehr leicht durch einfaches Heben und Senken des Flüssigkeitsgefässes mit der Hand; man weiss dann die ungefähre Stelle und kann nun die Platten erst bis auf jene Stelle einsenken, um dann erst für die genaue Einstellung sich der Schraube zu bedienen, die die Platten für die rohe Einstellung viel zu langsam verschiebt. Besonders zu bemerken ist noch, dass für genauere Einstellung es nicht genügt, die Einstellung bloss auf ein gutes Minimum zu machen, sondern jener Punkt aufzusuchen ist, bei dem keine Änderung der Klangfarbe des Telephontones eintritt. Die letztere Einstellung ist in vorliegendem Falle bei einiger Übung präzise auszuführen und ergiebt die drei- bis vierfache Genauigkeit der ersten. Das Minimum ist so scharf, dass die Einstellung auf ein Tausendstel der Länge der Brücke leicht durchzuführen ist. Da die Aluminiumplatten sehr leicht gegen grössere oder neue zu vertauschen sind, so spielt grössere oder geringere Haltbarkeit für die Brauchbarkeit der Methode keine wesentliche Rolle. Im allgemeinen dürfte bei Einhaltung nachstehender Massregeln die Haltbarkeit eine ziemlich lange sein. Die Platten sind nach Gebrauch gut abzuspülen. Die Platten sollen ausser Gebrauch entweder an freier Luft liegen oder ganz in die Schwefelsäure tauchen. Tauchen sie nur teilweise in die Flüssigkeit, so zieht die rauhe Oberfläche, die ausserhalb jener steht, durch Kapillarität Flüssigkeit an, wobei das Wasser verdunstet. Die konzentrierte Säure greift das Aluminium stark an, und es bildet sich schon nach wenigen Tagen eine dicke Kruste von Aluminiumsulfat, die vor weiterem Gebrauch entfernt werden muss. Will man Zellen bei gleichzeitiger Elektrolyse untersuchen, so thut man gut, die Platten von grösseren Versuchsreihen mit einem Strom von 8 bis 10 Volt Spannung wieder

aufzuladen, was, wie schon früher erwähnt, nur wenige Minuten in Anspruch nimmt.

Da ein direkter Vergleich mit einer der schon erprobten Methoden in unserem vorliegenden Falle nicht möglich war, musste ich die Prüfung in folgender Weise vornehmen. Ich bestimmte den Widerstand eines elektrolytischen Troges, aus dessen geometrischen Dimensionen bei bekannter Leitfähigkeit der verwendeten Lösung der Widerstand berechnet werden konnte. Der elektrolytische Trog bestand aus einem Glasrohre von 1·3 cm Durchmesser, auf deren einen Seite die eine Nickelelektrode angekittet war, während die andere Elektrode, die ziemlich genau in das Rohr passte, verschiebbar war. Ich fand so für eine 4·75 fach normale Lösung von $NaOH$ als molekulares Leitvermögen 69·2, während Kohlrausch dieses zu 69·5 bestimmte. Für eine 0·43 fach normale Lösung fand ich 169·8, während Kohlrausch 169·0 angiebt. Kalilauge ergab ähnliche gut stimmende Werte.

Um nun auch für Zellen mit geringer Polarisationskapazität die Unabhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke nachzuweisen, untersuchte ich Kalilauge zwischen zwei Nickelelektroden. Der Versuch ergab folgende Zahlen:

Stromstärke in Ampère	Widerstand in Ohm
0	1·83
0·03	1·78
0·058	1·77
0·095	1·79
0·140	1·83

Der Widerstand bleibt nahe konstant. Sehr bemerkenswert ist, dass bei diesen Versuchen die Polarisationskapazität sich bedeutend änderte, und zwar stieg sie bei gleichzeitiger Elektrolyse auf ihren 3 fachen Betrag. Wurde die Elektrolyse unterbrochen, so fiel sie allerdings schnell, aber doch allmählich auf ihren früheren Wert zurück. Diese Erscheinung lässt sich wohl durch die von den Elektroden okkludierten Gase erklären. Wie die Messungen zeigen, ist es durch vorstehend beschriebene Methode möglich, Zellen von geringer Polarisationskapazität, die bis jetzt kaum oder nur schwierig untersucht werden konnten, sowohl offen, als auch während gleichzeitiger Elektrolyse zu messen.

VII. Zusammenfassung.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war einerseits die Erprobung von Methoden, die eine Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen gestatten in den Fällen, wo die bisher bekannten Me-

thoden aus irgend welchen Gründen versagten oder ungenau wurden, anderseits die Durchführung von Messungen des inneren Widerstandes an Zellen bei gleichzeitiger Elektrolyse.

Die gewonnenen Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

I. 1. Zellen mit grosser Polarisationskapazität können mit der Kondensatormethode sowohl offen als auch während der Elektrolyse untersucht werden.

2. Ist das Minimum nicht mehr gut, so genügt die Einschaltung einer Polarisationskapazität im Zweige des Vergleichswiderstandes.

3. Für alle anderen Fälle ist die Zelle mit einer Polarisationskapazität aus Aluminiumplatten zu vergleichen.

II. Die Messungen, die mit diesen Methoden angestellt wurden, ergaben, dass die inneren Widerstände galvanischer Zellen bei gleichzeitiger Elektrolyse unabhängig von der Stromstärke, beziehungsweise Stromdichte, also keineswegs eine Funktion dieser Grössen sind, wie den Messungen Streintz's zu entnehmen wäre. Die sehr kleinen Schwankungen des Widerstandes sind offenbar auf Konzentrationsverschiebungen in der Lösung zurückzuführen.

III. Der Verlauf der Widerstandsänderung bei Akkumulatoren zeigt sich in einer zuerst langsam und dann immer schneller verlaufenden Zunahme bei der Entladung, während bei der Ladung ein gleicher Rückgang konstatiert werden konnte. Die Erklärung dieser Erscheinungen dürfte erstens im Rückgang der Schwefelsäurekonzentration, sowie besonders auch in einem Übergangswiderstand an der Elektrode selbst zu suchen sein, an welchen insbesondere die Bleisuperoxydelektrode beteiligt ist.

IV. Die angeführten Messungen beweisen die Sicherheit und einfache Handhabung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes unter den geforderten Verhältnissen. Eine Bestimmung des inneren Widerstandes während gleichzeitiger Elektrolyse ist in allen den Fällen möglich, wo dessen Grösse ein hundertstel Ohm übersteigt.

V. Da wir w als konstant ansehen dürfen, so darf die Forderung $E = \varepsilon + iw$ für Elektrolyten als erfüllt angesehen werden.

Vita.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit, Ernst Haagn wurde geboren am 15. April 1875 zu Salzburg als Sohn des dortigen Kaufmannes Julius Haagn. Nach Besuch der k. k. Übungsschule trat derselbe in die k. k. Oberrealschule in Salzburg ein, die er im Jahre 1892 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Nach dem Besuch der technischen Hochschule in Graz widmete er sich Wintersemester 1893 der Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe. 1895 ging er an die Universität Göttingen um physikalisch-chemische Studien zu betreiben.

Der Verfasser spricht seinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. Carl Engler in Karlsruhe, sowie Herrn Prof. Dr. W. Nernst in Göttingen für ihr stets bewiesenes Wohlwollen seinen tiefgefühltesten Dank aus.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.